

Rec'd PCT/PTO 27 JAN 2005
PCT/JP03/09065 #2

17.07.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 05 SEP 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 2 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 1 9 4 1 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 1 9 4 1 7]

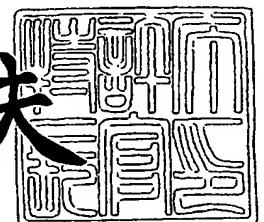
出 願 人 三井化学株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0002262

【提出日】 平成15年 4月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社
内

【氏名】 今井 雅夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社
内

【氏名】 中村 光雄

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社
内

【氏名】 大辻 淳夫

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

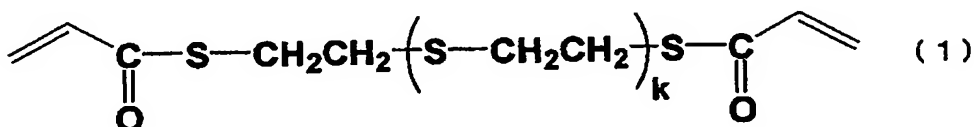
【書類名】 明細書

【発明の名称】 光重合性組成物およびその用途

【特許請求の範囲】

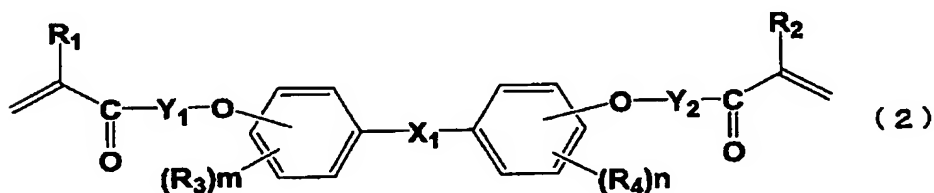
【請求項 1】 重合性化合物および光重合開始剤を含有してなる光重合性組成物において、該重合性化合物として、一般式（１）で表されるアクリル酸チオエステル化合物、ならびに、一般式（２）で表される（メタ）アクリル酸エステル化合物を含有することを特徴とする光重合性組成物。

【化 1】



（式中、k は 1 ～ 3 の整数を表す）

【化 2】



〔式中、R 1 および R 2 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、R 3 および R 4 はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表し、m および n は 0 ～ 2 の整数を表す。〕

X 1 は炭素数 1 ～ 3 のアルキリデン基を表し、Y 1 および Y 2 はそれぞれ独立に直結単結合またはヒドロキシ基で置換されていてもよいポリ（オキシアルキレン）基を表す。〕

【請求項 2】 式（２）における Y 1 および Y 2 基が、それぞれ独立に、下記のいずれかの基である請求項 1 記載の光重合性組成物。

【化3】



(式中、R₅は水素原子またはメチル基を表し、pは0～5の整数を表す)

【請求項3】 請求項1～2記載の光重合性組成物を重合して得られる硬化物。

【請求項4】 請求項3記載の硬化物からなる光学部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外線などの光を照射することによって短時間での重合、硬化が可能な光重合性組成物、ならびに、該光重合性組成物を重合して得られる光学部品に関する。

【0002】

【従来の技術】

無機ガラスは透明性に優れ、光学異方性が小さいなどの諸物性に優れていることから、透明性光学材料として広い分野で使用されている。しかしながら、重くて破損しやすいこと、加工して光学部品などを製造する際に生産性が悪い等の短所があり、無機ガラスに代わる素材として透明性有機高分子材料（光学用樹脂）の開発が盛んに行われている。近年では光学用樹脂の高機能化、高品質化が進展し、かかる光学用樹脂を成形加工して得られる光学部品は、例えば、視力矯正用眼鏡レンズ、CD、DVDなどの情報記録機器におけるピックアップレンズ、デジタルカメラなどの撮影機器用プラスチックレンズなどの用途分野でさらに普及を見せている。

光学用樹脂として最も重要な基本的特性の一つは透明性である。現在までに透明性の良好な光学用樹脂として、例えば、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリカーボネート（BPA-PC）、ポリスチレン（PS）、メチルメタク

リレート-スチレン共重合ポリマー (MS)、スチレン-アクリロニトリル共重合ポリマー (SAN)、ポリ (4-メチル-1-ペンテン) (TPX)、ポリシクロオレフィン (COP)、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体 (DAC)、ポリチオウレタン (PTU) などが知られている。

【0003】

これら光学用樹脂の中でもポリメチルメタクリレート (PMMA) は透明性に優れ、光学異方性が比較的小さく (低複屈折率)、かつ、成形性、耐候性などが良好である等々の特性を有し、代表的な光学用樹脂の一つとして広く用いられている。しかしながら、屈折率 (n_d) が 1.49 と低く、吸水率が高い等の欠点を有している。

同様に代表的な光学用樹脂の一つであるポリカーボネート (BPA-PC) は、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (以下、通称のビスフェノール A と記す) とカーボネート化合物 (例えば、塩化カルボニル、ジフェニルカーボネート等) の縮重合反応により得られ、透明性、耐熱性、耐衝撃性に優れ、比較的高屈折率 ($n_d = 1.59$) である等々の特性を有し、情報記録用光ディスク基板をはじめとする光学用途において広く用いられている。しかしながら、色収差 (屈折率分散)、複屈折率が比較的大きく、また熔融粘度が高く成形性がやや困難である等の欠点を有しており、さらなる性能、特性の改良が続けられている。

ジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体 (DAC) はモノマーであるジエチレングリコールビスアリルカーボネートを注型ラジカル重合して得られる架橋高分子構造の熱硬化性樹脂であり、透明性、耐熱性が良好で、色収差が極めて小さいといった特徴を有しており、汎用の視力矯正用プラスチック眼鏡レンズ用途において最も多く使用されている。しかしながら、屈折率が低く ($n_d = 1.50$)、耐衝撃性にやや劣るという欠点を有する。

ポリチオウレタン (PTU) はジイソシアネート化合物とポリチオール化合物との反応で得られる架橋高分子構造の熱硬化性樹脂であり、透明性、耐衝撃性に優れ、高屈折率 ($n_d \geq 1.6$) で、かつ、色収差も比較的小さいなどの特徴を有する極めて優れた光学用樹脂である。薄厚、軽量の高品質な視力矯正用プラス

チック眼鏡レンズの用途で現在、最も多く使用されているが、唯一、眼鏡レンズを製造する工程において熱重合成形時間に長時間（1～3日）を要する生産性面の改良の余地を残している。

【0004】

かかる問題点を解決して光学レンズなどの光学部品を高い生産性で製造する目的で、紫外線などの光を照射することによってラジカル重合を開始する化合物（光重合開始剤）の存在下、ラジカル重合性を有する化合物（以下、重合性化合物と称する）を重合、成形して短時間で目的の成形品を得る方法が提案されている（例えば、特許文献1～3など）。

かかる光重合に用いられる重合性化合物として、代表的には、例えば、（メタ）アクリル酸エステル化合物が使用されるが、より高い屈折率およびアッペ数を得る目的で、臭素原子あるいは硫黄原子を含有する特定構造の（メタ）アクリル酸エステル化合物または（メタ）アクリル酸（チオ）エステル化合物などが提案されている。しかしながら、これらの方法によると短時間での重合が可能となるものの、得られる硬化物（樹脂）は透明性、光学特性（例えば、屈折率、アッペ数など）、熱的特性（例えば、熱変形温度など）、機械的特性（例えば、耐衝撃性、曲げ強度など）等の諸物性面のバランスを考慮すると光学部品として十分に満足なものであるとは言い難かった。

【0005】

硫黄原子を含有する重合性化合物として、ビス（2-メルカプトエチル）スルフィドなどのチオール化合物から誘導される二官能または多官能の（メタ）アクリル酸チオエステル化合物の硬化物が高屈折率の透明性樹脂として有用であることが提案されている（特許文献4、5など）。特許文献5には、これらの（メタ）アクリル酸チオエステル化合物を光重合によって重合、硬化することが示唆されているものの、具体的な実施例示は見られない。該公報に記載されている（メタ）アクリル酸チオエステル化合物を用いて実際に光重合を行ない光学部品を製造しようとする場合、重合性組成物の組成、光重合条件の違いによって、得られる樹脂硬化物の物性が異なり、多くの場合、実用上十分な物性を有しているとは言い難かった。

【0006】

以上のように、従来知られている光学用樹脂は優れた特徴を有しているものの、それぞれに克服すべき欠点を有しているのが現状である。このような状況下において、光重合により短時間で重合、成形加工を行なうことができ、かつ、得られる硬化物または光学部品の透明性、光学特性が優れ（高屈折率、アッペ数）、かつ、熱的特性、機械的特性が良好な光学用樹脂の開発が望まれている。

【0007】**【特許文献1】**

特開平4-180911号公報

【特許文献2】

特開昭63-207632号公報

【特許文献3】

特開昭61-194401号公報

【特許文献4】

特公平7-91262号公報

【特許文献5】

特公平6-25232号

【0008】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の課題は、光学部品に用いられる光学用樹脂に関する上記問題点を解決しうる光学用樹脂を提供することであって、より具体的には、光重合により短時間で重合、成形加工ができ、かつ、透明性、光学特性（屈折率、アッペ数）、耐熱性、機械的特性などが良好な光重合性組成物、ならびに、該重合性組成物を重合して得られる光学部品を提供することである。

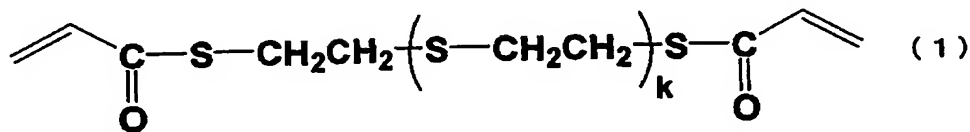
【0009】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、重合性化合物および光重合開始剤を含有してなる光重合性組成物において、該重合性化合物として一般式（1）で表されるアクリル酸

チオエステル化合物、ならびに、一般式（２）で表される（メタ）アクリル酸エステル化合物を含有することを特徴とする光重合性組成物に関する。

【００１０】

【化４】

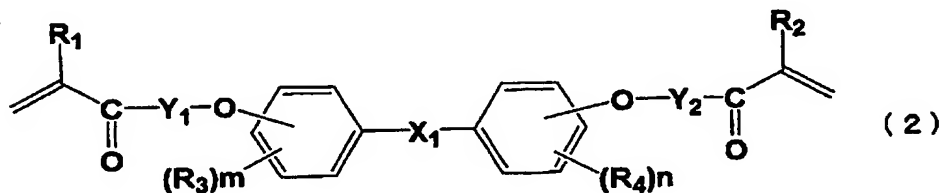


【００１１】

（式中、kは１～３の整数を表す）

【００１２】

【化５】



【００１３】

〔式中、R１およびR２はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、R３およびR４はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表し、mおよびnは０～２の整数を表す。〕

X１は炭素数１～３のアルキリデン基を表し、Y１およびY２はそれぞれ独立に直結単結合またはヒドロキシ基で置換されていてもよいポリ（オキシアルキレン）基を表す。〕

さらには、上記重合性組成物を重合して得られる硬化物、ならびに、該硬化物からなる光学部品に関する。

【００１４】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の光重合性組成物は、重合性化合物および光重合開始剤を含有してなる光重合性組成物において、重合性化合物として前記一般式（１）で表されるチオアクリル酸エステル化合物、ならびに、前記一般式（２）で表される（メタ）アクリル酸エステル化合物を含有することを特徴とする。

該光重合性組成物における重合性化合物は、光などの活性エネルギー線によってラジカルを発生して重合を開始する化合物（以下、光重合開始剤と称する）の作用により、重合、硬化して透明樹脂を形成する。

【 0 0 1 5 】

本発明において重合性化合物として用いられる一般式（１）で表されるアクリル酸チオエステル化合物それ自体は公知化合物であって、例えば、特開昭 6 3 - 1 8 8 6 6 0 号、特公平 7 - 9 1 2 6 2 号に記載の方法などに従って、好適に製造される。

しかしながら、これらの公報において、かかる一般式（１）で表されるアクリル酸チオエステル化合物が高屈折率樹脂の原料モノマーとして使用されることが示唆されているものの、光重合によって短時間で重合、硬化を行なうことについての記載は全く見られない。また、例えば、ビス（２－アクリロイルチオエチル）スルフィドを重合性化合物として用いて重合性組成物を調製して、光重合によって硬化物または光学部品を製造した場合、視力矯正用眼鏡レンズなどの光学部品に要求される光学特性、機械特性などの諸物性面で、実用上十分な性能を有しているとはいえないことが判明した。

本発明者らが鋭意検討した結果、特に、重合性化合物として、一般式（１）で表されるアクリル酸チオエステル化合物と一般式（２）で表される（メタ）アクリル酸エステル化合物を一定の重量組成比で併用することが特徴であって、これによって驚くべきことに、所望の効果が得られることを見出して本発明を完成した。

【 0 0 1 6 】

以下、まず、一般式（１）で表されるアクリル酸チオエステル化合物について説明する。

一般式（１）において、 k は 1 ～ 3 の整数を表す。

本発明の一般式(1)で表されるアクリル酸チオエステル化合物としては、例えば、ビス(2-アクリロイルチオエチル)スルフィド、1,8-ビスアクリロイルチオ-3,6-ジチアオクタン、1,11-ビスアクリロイルチオ-3,6,9-トリチアウンデカンなどの化合物が例示される。

本発明に係る一般式(1)で表されるアクリル酸チオエステル化合物として、光学部品に要求される諸物性(光学特性、熱的特性、機械的特性など)のバランスを考慮すると、ビス(2-アクリロイルチオエチル)スルフィドは、特に好ましい化合物である。

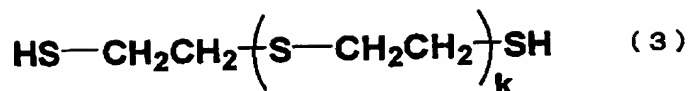
【0017】

一般式(1)で表されるアクリル酸チオエステル化合物は、一般式(3)で表されるジチオール化合物に対して、例えば、

- ①ハロプロピオン酸類(例えば、3-クロロプロピオン酸、3-ブロモプロピオン酸、3-クロロ-2-メチルプロピオン酸、3-ブロモ-2-メチルプロピオン酸など)の酸ハロゲン化物(例えば、酸塩化物、酸臭化物など)を反応させて、一般式(4)で表されるハロプロピオン酸チオエステル化合物とした後、脱ハロゲン化水素(例えば、脱塩化水素、脱臭化水素など)して、アクリル酸チオエステル化する方法(特開平10-67736号公報などに記載の方法)；
- ②攪拌下、塩基の存在下、一般式(3)で表されるジチオール化合物に対して、
(メタ)アクリル酸の酸ハロゲン化物を滴下するなどの操作を行ないながら作用させる方法、あるいは、触媒(酸触媒あるいは塩基触媒)の存在下、一般式(3)で表されるジチオール化合物と(メタ)アクリル酸エステル誘導体[例えば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステルなど]とのエステル交換反応を行う方法[例えば、実験化学講座(日本化学会編)19, 471~482頁(1957年)、Journal of Organic Chemistry, 45巻, 5364頁(1980年)、European Polymer Journal, 19巻, 399頁(1983年)などに記載の方法]；などを代表例とする公知の各種(チオ)エステル化法によって、好適に製造される。

【0018】

【化6】

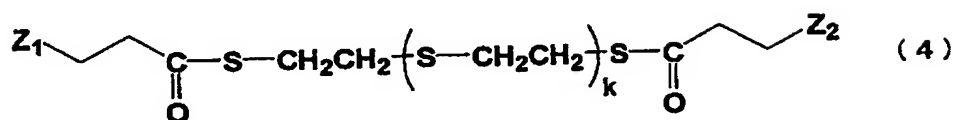


【0019】

(式中、kは1～3の整数を表す)

【0020】

【化7】



【0021】

(式中、Z1およびZ2は塩素原子または臭素原子を表し、kは1～3の整数を表す)

本発明に係る一般式(1)で表されるアクリル酸チオエステル化合物は上記反応終了後、公知の操作、処理方法(例えば、中和、溶媒抽出、水洗、分液、溶媒留去など)によって後処理されて単離される。さらに所望に応じて、一般式(1)で表されるアクリル酸チオエステル化合物は公知の方法(例えば、クロマトグラフィー、活性炭や各種吸着剤による処理など)等により分離、精製されて、より高純度、高品質のモノマー化合物として単離される。

また、溶液時に濾過など不溶物、不溶性粒子、塵、粉塵、異物などの不純物の含有量が少なく高い透明性を有していることは好ましく、例えば、一般式(1)で表されるアクリル酸チオエステル化合物(液体)を、例えば、クリーンルームなどの施設内でフィルターを用いて濾過する方法により、前記不純物を除去することが可能である。

【0022】

次に、一般式(2)で表される化合物について詳しく説明する。

一般式(2)における、R1およびR2はそれぞれ独立に、水素原子またはメ

チル基を表す。

また、R₃およびR₄基はそれぞれ独立に、アルキル基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表し、R₃間あるいはR₄間で異なる基であってもよい。

該R₃およびR₄基として、好ましくは、炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～20のアラルキル基、炭素数6～20のアリール基、塩素原子または臭素原子であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、ベンジル基、フェニル基または臭素原子である。

一般式(2)における、mおよびnは0～2の整数を表し、それぞれ、好ましくは、0または1であり、整数0は特に好ましい。

【0023】

一般式(2)における、X₁は炭素数1～3のアルキリデン基を表す。

該X₁基として、好ましくは、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基またはイソプロピリデン基であり、より好ましくは、メチリデン基、イソプロピリデン基である。本発明の所望の効果を考慮すると、該X₁基として、イソプロピリデン基は特に好ましい。

一般式(2)における、Y₁およびY₂はそれぞれ独立に直結単結合またはヒドロキシ基で置換されていてもよいポリ(オキシアルキレン)基を表す。

該Y₁基およびY₂基として、好ましくは、直結単結合または下記式のいずれかの基である。

【0024】

【化8】



【0025】

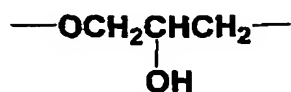
(式中、R₅は水素原子またはメチル基を表し、pは0～5の整数を表す)

なお、pとして、好ましくは、0～4の整数であり、より好ましくは、0～3の整数であり、さらに好ましくは、0～2の整数である。

本発明の所望の効果を考慮すると、該 Y1 および Y2 基として、下記の基は特に好ましい。

【0026】

【化9】

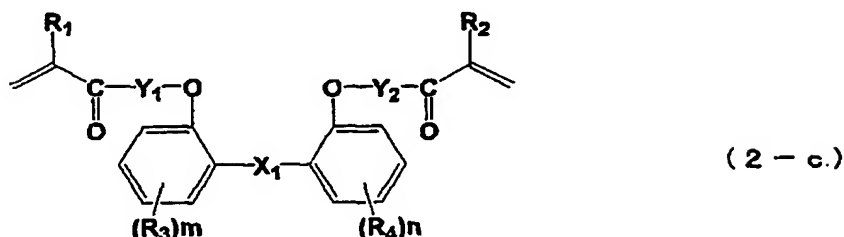
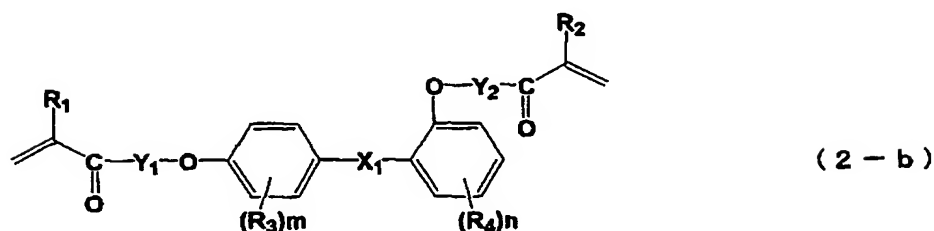
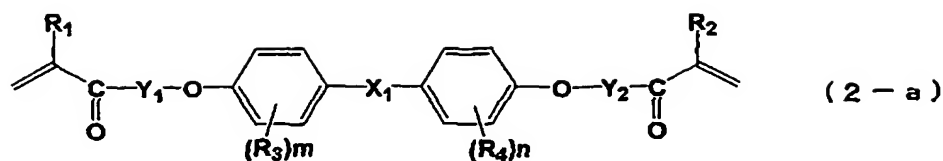


【0027】

一般式 (2) で表される (メタ) アクリル酸エステル化合物として、好ましくは、式 (2-a)、式 (2-b) または式 (2-c) で表される化合物であり、より好ましくは、式 (2-a) または式 (2-b) で表される化合物であり、さらに好ましくは、式 (2-a) で表される化合物である。

【0028】

【化10】



【0029】

(式中、R1、R2、R3、R4、m、n、X1、Y1およびY2は前記に同じを表す)

【0030】

本発明に係る一般式(2)で表される化合物としては、例えば、
 ビス(4-アクリロイルオキシフェニル)メタン、ビス(2-アクリロイルオキシフェニル)メタン、1-(2-アクリロイルオキシフェニル)-1-(4-アクリロイルオキシフェニル)メタン、
 1,1-ビス(4-アクリロイルオキシフェニル)エタン、1,1-ビス(2-メタアクリロイルオキシフェニル)エタン、1-(2-メタアクリロイルオキシフェニル)-1-(4-メタアクリロイルオキシフェニル)エタン、
 2,2-ビス(4-アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(2

ーアクリロイルオキシフェニル) プロパン、2- (2-アクリロイルオキシフェニル) - 2- (4-アクリロイルオキシフェニル) プロパン、

2, 2-ビス (4-メタアクリロイルオキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (2-メタアクリロイルオキシフェニル) プロパン、2- (2-メタアクリロイルオキシフェニル) - 2- (4-メタアクリロイルオキシフェニル) プロパン、ビス [4- (2-アクリロイルオキシエチルオキシ) フェニル] メタン、ビス [2- (2-アクリロイルオキシエチルオキシ) フェニル] メタン、1- [2- (2-アクリロイルオキシエチルオキシ) フェニル] - 1- [4- (2-アクリロイルオキシエチルオキシ) フェニル] メタン、

1, 1-ビス [4- (2-アクリロイルオキシエチルオキシ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [2- (2-アクリロイルオキシエチルオキシ) フェニル] エタン、1- [2- (2-アクリロイルオキシエチルオキシ) フェニル] - 1- [4- (2-アクリロイルオキシエチルオキシ) フェニル] エタン、

2, 2-ビス [4- (2-アクリロイルオキシエチルオキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [2- (2-アクリロイルオキシエチルオキシ) フェニル] プロパン、2- [2- (2-アクリロイルオキシエチルオキシ) フェニル] - 2- [4- (2-アクリロイルオキシエチルオキシ) フェニル] プロパン、

2, 2-ビス [4- (2-メタアクリロイルオキシエチルオキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [2- (2-メタアクリロイルオキシエチルオキシ) フェニル] プロパン、2- [2- (2-メタアクリロイルオキシエチルオキシ) フェニル] - 2- [4- (2-メタアクリロイルオキシエチルオキシ) フェニル] プロパン、

2, 2-ビス [4- (2-メタアクリロイルオキシ-2-メチルエチルオキシ) フェニル] プロパン、

2, 2-ビス [4- (3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [2- (3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ) フェニル] プロパン、2- [2- (3-アクリロイルオキシ-2-プロピルオキシ) フェニル] - 2- [4- (3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ) フェニル] プロパン、

2, 2-ビス [4- (3-メタアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [2- (3-メタアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ) フェニル] プロパン、2- [2- (3-メタアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ) フェニル] -2- [4- (3-メタアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ) フェニル] プロパン、

2, 2-ビス [4- (2-メタアクリロイルオキシ) ジエチレンオキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (2-メタアクリロイルオキシ) トリエチレンオキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (2-メタアクリロイルオキシ) テトラエチレンオキシフェニル] プロパン、

2, 2-ビス [4- (3-メタアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ) -3-メチルフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (3-メタアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ) -3-ベンジルフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (3-メタアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ) -3-フェニルフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (3-メタアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ) -3, 5-ジプロモフェニル] プロパン、

2, 2-ビス [4- (2-メタアクリロイルオキシエチルオキシ) -3-メチルフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (2-メタアクリロイルオキシエチルオキシ) -3-ベンジルフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (2-メタアクリロイルオキシエチルオキシ) -3-フェニルフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (2-メタアクリロイルオキシエチルオキシ) -3, 5-ジプロモフェニル] プロパン

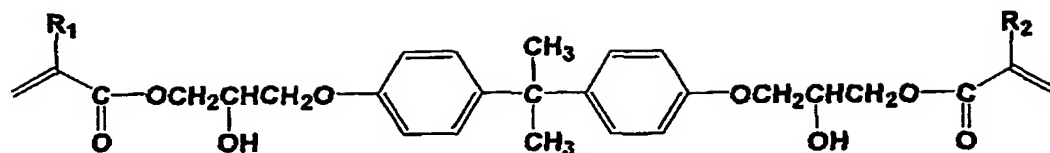
などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0031】

本発明の所望の効果を考慮すると、一般式 (2) で表される化合物として、式 (2-a-i) で表される化合物は、特に好ましい。

【0032】

【化11】



(2-a-i)

【0033】

(式中、R1およびR2はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。)

【0034】

次に、本発明の光重合性組成物について詳述する。

本発明の光重合性組成物は、重合性化合物および光重合開始剤を必須構成成分として含有してなる光重合性組成物において、該重合性化合物として、一般式(1)で表されるアクリル酸チオエステル化合物、ならびに、一般式(2)で表される(メタ)アクリル酸エステル化合物を含有することを特徴とする。

この場合、一般式(1)で表されるアクリル酸チオエステル化合物として、上述したような化合物を単独で用いてもよく、あるいは、一般式(1)で表されるアクリル酸チオエステル化合物であって、かつ、異なる複数の化合物を併用しても差し支えない。

また、一般式(2)で表される(メタ)アクリル酸エステル化合物として、上述したような化合物を単独で用いてもよく、あるいは、一般式(2)で表される(メタ)アクリル酸エステル化合物であって、かつ、異なる複数の化合物を併用しても差し支えない。

【0035】

本発明の光重合性組成物中に含まれる一般式(1)ならびに一般式(2)で表される化合物の両化合物の総重量に占める、一般式(1)で表される化合物の含有量は、5～95重量%であり、好ましくは、10～90重量%であり、より好ましくは、20～80重量%である。

また該光重合性組成物に含まれる一般式(1)ならびに一般式(2)で表される化合物の両化合物の総重量に占める、一般式(2)で表される化合物の含有量

は、95～5重量%であることが好ましく、より好ましくは、90～10重量%であり、さらに好ましくは、80～20重量%である。

本発明の所望の効果を考慮すると、光重合性組成物中に含まれる一般式(1)ならびに一般式(2)で表される化合物の両化合物の総重量に占める、一般式(1)で表される化合物の含有量が30～70重量%であることは、特に好ましい。

【0036】

本発明の光重合性組成物に含まれる重合性化合物の総重量に占める、一般式(1)で表される化合物および一般式(2)で表される化合物を合わせた成分(以下、成分Aと称する)の含有量は、本発明の所望の効果をj得るために、50重量%以上であり、好ましくは、60重量%以上であり、より好ましくは、70重量%以上であり、さらに好ましくは、80重量%以上である。

上記成分Aを調製するには、通常、それぞれ別に製造された一般式(1)で表される化合物および一般式(2)で表される化合物を秤取して混合する方法で行なうことができるが、この他、一般式(1)で表される化合物を製造する際に、原料化合物のモル比を変えることにより、一般式(1)で表される化合物中に副生成物の一般式(2)で表される化合物が一定の割合で含まれる混合組成物として単離して、そのまま用いる方法によっても実施される。

【0037】

本発明の光重合性組成物は、必須の構成成分として光重合開始剤を含有する。

本発明の光重合性組成物において使用される光重合開始剤としては、紫外線などの光の作用によってラジカルを発生する化合物であればよく、光重合開始剤として公知の各種化合物が使用される。

【0038】

かかる光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチルエステル、4-フェニルベンゾフェノン、4-(4-メチルフェニルチオ)ベンゾフェノン、3,3-ジメチル-4-メチルベンゾフェノン、4-(1,3-アクリロイル-1,4,7,10,13-

ペンタオキサトリデシル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ (tert-ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、

4-ベンゾイル-N, N, N-メチルベンゼンメタナミニウムクロリド、2-ヒドロキシ-3-(4-ベンゾイルフェノキシ)-N, N, N-トリメチル-1-プロパナミニウムクロリド、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[(2-(1-オキソ-2-プロペノキシ) エチル) ベンゼンメタナミニウムブロミド、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ) エチル] ベンゼンメタナミニウムブロミド、

2-イソプロピルチオキサトン、4-イソプロピルチオキサトン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロボキシチオキサントン

2-ヒドロキシ-3-(3, 4-ジメチル-9-オキソ-9H-チオキサントン-2-イルオキシ)-N, N, N-トリメチル-1-プロパナミニウムクロリド、2-ベンゾイルメチレン-3-メチルナフト (1, 2-d) チアゾリンなどのカルボニル化合物；

ベンジル、1, 7, 7-トリメチル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2, 3-ジオン (通称、カンファーキノン)、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、9, 10-フェナンスレンキノン、 α -オキソベンゼン酢酸メチルエステルなどのジカルボニル化合物；

アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、

ジメトキシアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2, 2-ジエトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、

1, 1-ジクロロアセトフェノン、N, N-ジメチルアミノアセトフェノン、
 2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノールプロパン
 -1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェ
 ニル)ブタン-1-オン、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(α -
 エトキシカルボニル)オキシム、3, 6-ビス(2-メチル-2-モルフォリノ
 プロパノイル)-9-ブチルカルバゾールなどのアセトフェノン系化合物；
 ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイ
 ンイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブ
 チルエーテルなどのベンゾインエーテル系化合物；
 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,
 6-ジクロルベンゾイル)-(4-n-プロピルフェニル)ホスフィンオキシド
 などのアリルホスフィンオキシド系化合物；
 4-ジメチルアミノ安息香酸メチルエステル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチ
 ルエステル、4-ジメチルアミノ安息香酸-n-ブトキシエチルエステル、4-
 ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、安息香酸-2-ジメチルアミノエ
 チルエステル、4, 4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン(ミヒラーズケト
 ン)、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、2, 5'-ビス(4-ジ
 メチルアミノベンザル)シクロペンタノンなどのアミノカルボニル化合物；
 2, 2, 2-トリクロロ-1-(4'-tert-ブチルフェニル)エタン-1
 -オン、2, 2-ジクロロ-1-(4-フェノキシフェニル)エタン-1-オン
 、 α , α , α -トリプロモメチルフェニルスルホン、2, 4, 6-トリス(トリ
 クロロメチル)トリアジン、2, 4-トリクロロメチル-6-(4-メトキシフ
 ェニル)トリアジン、2, 4-トリクロロメチル-6-(4-メトキシスチリル
)トリアジン、2, 4-トリクロロメチル-6-ピペロニル-トリアジン (2
 , 4-トリクロロメチル-6-(3, 4-メチレンジオキシフェニル)-トリア
 ジン)、2, 4-トリクロロメチル-6-(4-メトキシナフチル)トリアジン
 、2, 4-トリクロロメチル-6-[2-(5-メチルフリール)エチリジン]
 トリアジン、2, 4-トリクロロメチル-6-[2-フリールエチリジン]トリ
 アジンなどのハロゲン化合物；

9-フェニルアクリジン、2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2-ビイミダゾール、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-(イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、 η -5-2-4-(シクロペンタジエニル)(1, 2, 3, 4, 5, 6, η)-(メチルエチル)-ベンゼン]鉄(II)ヘキサフルオロホスフェート、ビス(5-シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピル-1-イル)フェニル]チタニウムなどの公知の化合物を例示することができる。

【0039】

これらの光重合開始剤は、単独で使用してもよく、あるいは、2種以上を併用してもよい。さらに所望に応じて、これらの光重合開始剤とともに、公知の光増感剤の1種または2種以上を同時に使用してもよい。

かかる光重合開始剤の含有量は、光重合性組成物中に含まれる重合性化合物100重量部に対して、0.001~5重量部であり、好ましくは、0.002~3重量部であり、より好ましくは、0.005~2重量部であり、さらに好ましくは、0.01~2重量部である。

【0040】

本発明の光重合性組成物を重合、硬化する場合には、所望に応じて、光と熱を併用して行なってもよい。この場合、前記光重合開始剤に加えて、熱の作用によってラジカルを発生する化合物(以下、熱重合開始剤と称する)が併用される。

【0041】

かかる化合物としては、熱重合開始剤として公知の各種化合物が用いられ、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類;

1, 1-ビス(tert-ヘキシルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(tert-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、

ジ-tert-ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサンなどのパーオキシケタール類;

P-メンタンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、tert-ヘキシルハイドロパーオキサイド、tert-ブチルハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイド類;

α , α' -ビス (tert-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、tert-ブチル-クミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (tert-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3などのジアルキルパーオキサイド類;

イソブチリルパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシドなどのジアシルパーオキサイド類;

オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、コハク酸パーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド類;

ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス (4-tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ (3-メチル-3-メトキシブチル) パーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類;

α , α' -ビス (ネオデカノイルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、tert-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、

tert-ヘキシルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシピバレ

ート、

1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、
2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (2-エチルヘキサノイルパーオキシ) ヘキサ
ン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエ
ート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-
ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (通称、パーブチル-O)、te
rt-ブチルパーオキシ-イソブチレート、tert-ヘキシルパーオキシ-イ
ソプロピルモノカーボネート、tert-ブチルパーオキシ-マレイン酸、te
rt-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、tert-
ブチルパーオキシ-ラウレート、

2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (m-トルイルパーオキシ) ヘキサン、ter
t-ブチルパーオキシ-イソプロピルモノカーボネート、tert-ブチルパー
オキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、tert-ヘキシルパーオキシ
-ベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (ベンゾイルパーオキシ) ヘ
キサン、tert-ブチルパーオキシ-アセテート、tert-ブチルパーオキ
シ-m-トルイルベンゾエート、tert-ブチルパーオキシ-ベンゾエート、
ビス (tert-ブチルパーオキシ) イソフタレートなどのパーオキシエステル
類；

tert-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、tert-ブチルトリメ
チルシリルパーオキシド、3, 3', 4, 4'-テトラ (tert-ブチルパー
オキシカルボニル) ベンゾフェノン、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブ
タン等の有機過酸化物、もしくは、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物
などが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0042】

これらの熱重合開始剤は、単独で使用してもよく、あるいは、2種以上を併用
してもよい。

該熱重合開始剤の使用量は、重合性化合物100重量部に対して、0.001
～5重量部であり、好ましくは、0.002～3重量部であり、より好ましくは
、0.005～2重量部であり、さらに好ましくは、0.01～2重量部である

【0043】

さらに本発明の光重合性組成物において、所望の効果を損なわない範囲で必要に応じて、重合性化合物として、一般式（1）で表される化合物および一般式（2）で表される化合物を含有する以外に、他の重合性化合物（光または熱重合性モノマーまたはオリゴマー等）を使用しても差し支えない。

【0044】

かかる他の重合性化合物としては、各種公知の重合性化合物（重合性モノマーまたは重合性オリゴマー等）が用いられ、

例えば、メチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、N-n-ブチル-O-（メタ）アクリロイルオキシエチルカーバメート、アクリロイルモルホリン、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、トリプロモベンジル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート等の一官能（メタ）アクリレート類；

（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリス（メトキシ）シラン等のケイ素含有（メタ）アクリレート類；

エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等のアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類；

トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類；

トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペ

ンタアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の多官能（メタ）アクリレート；

エチレングリコールジグリシジルエーテル（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジグリシジルエーテル（メタ）アクリレート、フェノールグリシジルエーテル（メタ）アクリレート、レゾルシンジグリシジルエーテル（メタ）アクリレート、4, 4'-ビスヒドロキシフェニルスルフィドジグリシジルエーテル（メタ）アクリレート等のエポキシ（メタ）アクリレート類；

フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、トリス（2, 3-エポキシプロピル）イソシアヌレート等のエポキシ化合物とアクリル酸またはメタアクリル酸との反応物であるエポキシ（メタ）アクリレート類；

ビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等の一官能のビニル化合物類；

エチレングリコールジアリルカーボネート、トリメリット酸トリアリルエステル、トリアリルイソシアヌレート等のアリル基含有化合物など公知の重合性モノマー、

あるいは、（ポリ）ウレタン（メタ）アクリレート、（ポリ）エポキシ（メタ）アクリレート、（ポリ）エステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレートなどの種々の公知の重合性オリゴマー等が例示される。

【0045】

かかる重合性化合物は、単独で使用してもよく、あるいは、2種類以上を併用してもよい。

本発明の所望の効果を得るために、本発明の光重合性組成物に含まれる重合性化合物の総重量に占める、これらの他の重合性化合物（以下、成分Bと称する）の含有量は50重量%以下であり、好ましくは、40重量%以下であり、より好ましくは、30重量%以下であり、さらに好ましくは、20重量%以下である。

【0046】

本発明の光重合性組成物は、その状態に関して特に限定されるものではないが

、使用時の取り扱い性、作業性などを考慮すると、室温（25℃）で液体であることが好ましい。

【0047】

該光重合性組成物の室温（25℃）での粘度は、100～10000000cps（mPa・s）であることが好ましく、より好ましくは、100～100000cps（mPa・s）であり、さらに好ましくは、200～100000cps（mPa・s）である。

本発明の光重合性組成物の室温（25℃）での液体屈折率は、1.53以上であることが好ましく、より好ましくは、1.55以上である。

本発明の光重合性組成物を重合して得られる硬化物の室温（25℃）での屈折率は、1.56以上であることが好ましく、より好ましくは、1.57以上であり、さらに好ましくは、1.58以上である。

【0048】

本発明の光重合性組成物を製造する方法としては、例えば、一般式（1）で表される化合物および一般式（2）で表される化合物の混合物（成分A）に対して、所望に応じて前記の他の重合性化合物（成分B）を添加した後、上記重合開始剤を添加して、その後、混合・溶解させる方法などが挙げられる。

該光重合性組成物を光重合の前に濾過して、不溶物、異物、不溶性粒子などの不純物を除去することが好ましい。またその後、該光重合性組成物を減圧下で十分に脱気した後、光重合を行なうことが好ましい。

光重合の際に使用する光源としては、ケミカルランプ、キセノンランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプなどが用いられる。

光重合の際に、光を照射する時間は、使用する光源の光強度などの条件によっても影響されるが、通常、数秒～数十分で行なわれる。

また熱重合を併用する場合、重合温度は重合開始剤の種類など重合条件によって影響されるので、限定されるものではないが、通常、25～200℃、好ましくは、50～170℃である。

【0049】

本発明の光重合性組成物には、本発明の効果を損なわない範囲に応じて、酸化

防止剤、光（紫外光線、可視光線、赤外光線など）吸収剤、充填剤（例えば、タルク、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、酸化マグネシウム等の無機充填剤または有機充填剤など）、顔料、染料、カップリング剤、離型剤などの公知の各種添加剤を添加することも可能である。

【0050】

本発明の硬化物ならびに該硬化物からなる光学部品は、上記光重合性組成物を光重合、硬化して得られるものである。この際、公知の種々の方法を適用して行なうことができるが、代表的には、上述のように得られた重合性組成物をモールド中に注入し、光の照射によって発生するラジカルにより開始する重合反応を用いた注型重合などが挙げられる。

光学レンズの成形方法としては、上述したように、例えば、光などによる注型重合を行いレンズを得る方法が挙げられる（例えば、特開昭60-135901号公報、特開平10-67736号公報、特開平10-130250号公報など）。すなわち、前述の方法により製造された本発明の光重合性組成物を、必要に応じて、適当な方法で脱泡を行った後、モールド中に注入し、通常、光照射して重合させる方法により、好適に実施される。

【0051】

該モールドは、例えば、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル等からなるガスケットを介した鏡面研磨した二枚の鋳型により構成される。鋳型としては、ガラスとガラス、ガラスとプラスチック板、ガラスと金属板等の組み合わせの鋳型が挙げられる。また、ガスケットとしては、上記の軟質熱可塑性樹脂（ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル等）を用いる以外に、2枚の鋳型をポリエステル粘着テープ等で固定してもよい。また、鋳型に対して、離型処理など公知の処理方法を行ってもよい。

光重合後に鋳型から離型させて得られた硬化物または光学部品を、内部の応力、歪みを取り除くなどの目的でアニール処理してもよい。

さらに必要に応じて、反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、防曇性付与あるいはファッション性付与の目的で、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理（例えば、フォトクロミックレンズ化

処理など) など公知の各種物理的または化学的処理が施されてもよい。

【0052】

基板状成形品の成形方法としては、例えば、本発明の光重合性組成物を、基板型キャビティ内に注入し、これを光ラジカル重合により重合させ、必要に応じて後熱処理する方法（特開昭58-130450号公報、同58-137150号公報、同62-280008号公報など）、両面ガラス型内で光重合する方法（特開昭60-202557号公報）、真空注型または注液完了後、加圧して液状樹脂を熱重合させる方法（特開昭60-203414号公報）など、従来から公知の方法が挙げられる。

【0053】

本発明の光学部品としては、例えば、矯正用眼鏡レンズ、撮影機器などに使用される光学レンズを代表とする各種プラスチックレンズ、プラスチック透明基板、透明性コーティング用材料などが具体的な形態として例示される。

本発明の光重合性組成物を光重合して得られる硬化物、該硬化物からなる光学部品において、重合（硬化）、成形に要する時間が数分から数十分程度であり、既存のポリジエチレングリコールジアリルカーボネート、ポリチオウレタンに代表される熱硬化性の光学用樹脂と比較して短時間で重合（硬化）、成形が可能であって、成形品の生産性が高いことが特徴の一つである。

【0054】

本発明の硬化物および光学部品は、透明性良好で、光学特性に優れ（高屈折率、高アッペ数）、かつ、熱的特性、機械的特性を兼ね備えており、例えば、視力矯正用眼鏡レンズなどの光学レンズとして好適に使用される。

【0055】

【実施例】

以下、製造例および実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0056】

製造例1 [本発明の式(1-1)で表される化合物の製造]

ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド 231.48g (1.50モル)

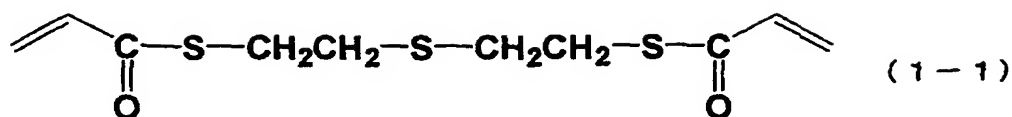
とトルエン 1000 g の混合溶液を 110℃ に加熱して、3-クロロプロピオン酸クロリド 457.09 g (3.60 モル) を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、副生する塩化水素を窒素気流下に反応系外へ除去しながら、110℃ で、さらに 7 時間攪拌して反応させた後、高速液体クロマトグラフィー (以下、HPLC と略す) 分析で原料が残存していないことを確認した上で、反応溶液を室温まで冷却した。反応混合物を 5% 炭酸水素ナトリウム水溶液 5000 g (炭酸水素ナトリウムとして 3.00 モルに相当) に排出した後、さらにトルエン 1000 g を追加して反応生成物を抽出して、排水層が中性になるまでイオン交換水を用いて有機層の水洗を繰り返した。その後、分液して有機層を取り出した後、トルエンを減圧下、30℃ で留去、濃縮して、無色透明液体のビス [2- (3-クロロプロピオニルチオ) エチル] スルフィドの粗生成物 476.54 g を得た。粗生成物の純度 = 95% (内部標準法による HPLC 分析) であり、収率 = 90% (純度換算) であった。

得られたビス [2- (3-クロロプロピオニルチオ) エチル] スルフィド 476.54 g (純度換算して目的物として 1.35 モル) をアセトン 2000 g に溶解させて得られた溶液に対して、5℃ でトリエチルアミン 323.80 g (3.20 モル) を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、5℃ で、さらに 2 時間攪拌して反応させた後、HPLC 分析で原料が残存していないことを確認した上で、室温 (25℃) に戻して、反応混合物に対して、ヘキサン 7000 g および純水 7000 g を加えて 25℃ で攪拌、抽出した。有機層のヘキサン溶液に室温で 10% 塩酸を加えた後、塩素イオンが検出されなくなるまで、水洗、分液を繰り返し、その後、分液して有機層を取り出した。重合禁止剤の 4-メトキシフェノール 450 mg を添加した後、ヘキサンを減圧下、35℃ で留去、濃縮して、無色透明液体状のビス (2-アクリロイルチオエチル) スルフィド 348.04 g を得た。収率 = 84% [ビス (-2-メルカプトエチル) スルフィドからの収率、純度換算値]、純度 95% (内部標準法による HPLC 分析) であった。

該化合物の室温 (25℃) での液体屈折率 n_d は 1.610 であった。

【0057】

【化12】



【0058】

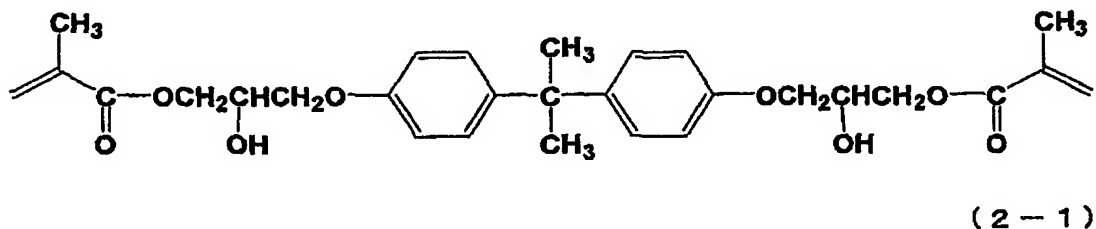
＜本発明の光重合性組成物の調製＞

実施例1

製造例1で製造した式(1-1)のアクリル酸チオエステル化合物 50.0 g、ならびに、下記式(2-1)のメタアクリル酸エステル化合物が主成分である2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジグリシジルメタクリレート 50.0 gを、300ml褐色ガラス製ナス型フラスコに秤取して混合した。該混合物に対して、光重合開始剤としてジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド 0.07 g(重合性化合物の総重量に対して0.07重量%)を加えて混合、攪拌して溶解させた。次いで室温で減圧下にゆっくりと攪拌しながら発泡が認められなくなるまで十分脱気させた後、テフロン(登録商標)製フィルターを使用して加圧濾過して無色透明液体状の光重合性組成物100.0 gを得た。

【0059】

【化13】



【0060】

実施例2

実施例1において、式(1-1)のアクリル酸チオエステル化合物 50.0

g、ならびに、下記式(2-1)のメタアクリル酸エステル化合物が主成分である2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジグリシジルメタクリレート50.0gを使用する代わりに、式(1-1)のアクリル酸チオエステル化合物67.0g、前記式(2-1)のメタアクリル酸エステル化合物が主成分である2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジグリシジルメタクリレート17.0g、ならびに、テトラエチレングリコールジメタアクリレート16.0gを使用する以外は、実施例1と同様な方法に従って、光重合性組成物を調製した。

【0061】

実施例3

実施例1において、光重合開始剤としてジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド0.07gを使用する代わりに、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、0.13g(重合性化合物の総重量に対して0.07重量%)を使用する以外は、実施例1と同様な方法に従って、光重合性組成物を調製した。

上記実施例における重合性組成物の調製時に使用した重合性化合物および光重合開始剤は、以下に示すものを入手して用いた。

- ・2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジグリシジルメタクリレート; エポキシエステル3000M(共栄社化学製)
- ・テトラエチレングリコールジメタアクリレート; NKエステル4G(新中村化学工業製)
- ・ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド; TMDPO(アルドリッチ品)
- ・2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン; Darocure-1173(チバスペシャルティ・ケミカルズ製)

【0062】

◇本発明の光重合性組成物の硬化による硬化物の製造

以下の実施例または比較例において製造した硬化物または光学部品(レンズ)の物性評価を以下の方法により行った。

- ・ 外観： 目視および顕微鏡観察により色味、透明性、光学的な歪み、脈理の有無を確認した。
- ・ 透過率： 長さ50mm、幅20mm、厚さ1mmの板状硬化物の可視－紫外スペクトルを測定して、400nmでの透過率（T%）を求めた。
- ・ 屈折率、アッペ数： プルフリッヒ屈折計を用いて20℃で測定した。
- ・ 比重： DENSIMETER D-1（東洋精機製作所製）を用いて測定した。
- ・ 耐熱性： 熱分析法（TMA法）を用いた針浸入法により硬化物のTMA曲線の変位点からガラス転移温度（T_g）を測定した。

【0063】

実施例4（本発明の光重合性組成物の光重合による硬化物の作製）

実施例1で調製した光重合性組成物を、鏡面仕上げしたガラス板2枚の間にシリコンゴムをスペーサーとして用いて作成した鋳型の中に注入した。メタルハライドランプ（120W/cm）を使用して該ガラス製鋳型の上下両面から紫外線を180秒間照射して重合を行った。重合終了後、徐々に冷却して硬化物をモールドから取り出した。該硬化物を120℃で1時間熱処理（アニール）した後、得られた硬化物を観察したところ、無色透明であり、光学的な歪み、脈理は認められなかった。400nmでの透過率は88%、硬化物の屈折率（*n_e*）は1.604、アッペ数（*v_e*）35.8、比重1.37であった。ガラス転移温度（T_g）は139℃であった。

【0064】

実施例5（本発明の光重合性組成物の光重合による硬化物の作製）

実施例2で調製した光重合性組成物を、鏡面仕上げしたガラス板2枚の間にシリコンゴムをスペーサーとして用いて作成した鋳型の中に注入した。メタルハライドランプ（120W/cm）を使用して該ガラス製鋳型の上下両面から紫外線を180秒間照射して重合を行った。重合終了後、徐々に冷却して硬化物をモールドから取り出した。該硬化物を100℃で2時間熱処理（アニール）した後、得られた硬化物を観察したところ、無色透明であり、光学的な歪み、脈理は認められなかった。400nmでの透過率は88%であった。

硬化物の屈折率 (n_e) は 1.614、アッベ数 (ν_e) 37.9、比重 1.37 であった。ガラス転移温度 (T_g) は 122℃ であった。

【0065】

実施例 6 (本発明の光重合性組成物の光重合による硬化物の作製)

実施例 4 において、実施例 1 で調製した光重合性組成物を使用する代わりに、実施例 3 で調製した光重合性組成物を使用する以外は、実施例 4 と同様に行ない硬化物を得た。400 nm での透過率は 88%、硬化物の屈折率 (n_e) は 1.604、アッベ数 (ν_e) 35.8、比重 1.36 であった。ガラス転移温度 (T_g) は 139℃ であった。

【0066】

実施例 7 (レンズの作製)

実施例 1 で調製した光重合性組成物を減圧下で十分に脱泡した後、ガラスモールドとテープよりなるモールド型 (マイナスレンズ形状に調整) に注入した。メタルハライドランプ (120 W/cm) を用いて紫外線をモールド型の上下両面から 60 秒間、照射した後、80℃ で 1 時間加熱してアニール処理を行った。重合終了後、室温まで放冷して、直径 30 mm、中心厚 1.3 mm の無色透明マイナスレンズを得た。得られたレンズは無色透明であり、光学的な歪み、脈理などは観察されず、光学的に均質であった。本レンズの屈折率 (n_e) は 1.604、アッベ数 (ν_e) は 35.8 であった。本発明のレンズの耐熱性 (加熱変形温度)、耐衝撃性は良好で、視力矯正用眼鏡レンズの染色に使用する既知の分散染料による染色性は問題なかった。

【0067】

比較例 1

実施例 1 において、式 (1-1) のアクリル酸チオエステル化合物 50.0 g、ならびに、下記式 (2-1) のメタアクリル酸エステル化合物が主成分である 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンジグリシジルメタクリレート 50.0 g を使用する代わりに、式 (1-1) で表される化合物 100.0 g のみを使用して、同様に光重合性組成物を調製して光重合を行なった。得られた硬化物の屈折率 (n_d) は 1.639、アッベ数 (ν_d) 34.9 と高い光学

特性を示し、かつ、ガラス転移温度（ T_g ）は 140°C と高い耐熱性を示したものの、僅かに黄色に着色しており、微かに光学歪みが見られた。また、耐衝撃性などの機械的特性も不十分であった。

【0068】

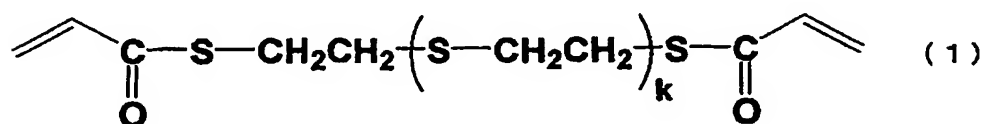
【発明の効果】

本発明の光重合性組成物により、光重合時に着色、透明性低下、光学的な歪みの発生などを伴うことなく短時間で重合、成形加工を行なうことができ、かつ、光学特性（高屈折率、高アッペ数）、熱的特性、機械的特性の良好な光学用樹脂、光学部品を提供することが可能となった。

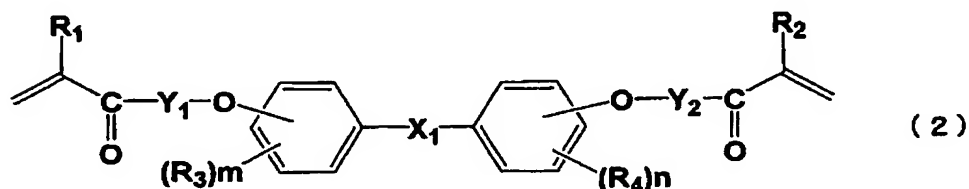
【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 重合性化合物および光重合開始剤を含有してなる光重合性組成物において、該重合性化合物として、一般式（１）で表されるアクリル酸チオエステル化合物、ならびに、一般式（２）で表される（メタ）アクリル酸エステル化合物を含有することを特徴とする光重合性組成物。



（式中、k は 1 ～ 3 の整数を表す）



〔式中、R 1 および R 2 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、R 3 および R 4 はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表し、m および n は 0 ～ 2 の整数を表す。〕

X 1 は炭素数 1 ～ 3 のアルキリデン基を表し、Y 1 および Y 2 はそれぞれ独立に直結単結合またはヒドロキシ基で置換されていてもよいポリ（オキシアルキレン）基を表す。〕

【選択図】 なし

特願 2003-119417

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

1997年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名

三井化学株式会社